

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 621.039

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

_____ Кружаев В.В.

«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

«Исследование распределения компонентов облученного ядерного топлива в системе
«жидкий металл - солевой расплав» с переменным составом жидкометаллической фазы»

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)

№1.2.2.3/18

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

Научный руководитель

(подпись, дата)

Исполнитель

(подпись, дата)

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Мальцев Дмитрий Сергеевич, Maltsev Dmitry
2. Аннотация: Объектом исследования являются жидкометаллические двухфазные (Ж+ИМС) и гомогенные сплавы урана с эвтектическими расплавами *Ga-Al* и *Ga-In*. Целью настоящей работы является комплексное изучение поведения и экспериментальное определение основных термодинамических характеристик компонентов облученного ядерного топлива, в частности урана, а также изучение процессов распределения и селективного извлечения компонентов ОЯТ в системе «жидкометаллический сплав – солевой расплав» с неэвтектическим составом жидкометаллической фазы, в широком температурном диапазоне (423 – 973 К). (The object of this study are two-phase liquid-metal (L + IMC) and homogeneous alloys of uranium with eutectic melts of Ga-Al and Ga-In. The purpose of this study is to conduct a comprehensive study and experimental determination of the basic thermodynamic characteristics of the components of spent nuclear fuel, including uranium, as well as the study of the processes of distribution and selective extraction of components of spent nuclear fuel in the "liquid metal alloy - molten salt" with noneutectic composition of the liquid metal phase in a wide temperature range (423 - 973K)).
3. Ключевые слова: УРАН, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ЛЕГКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ ГАЛЛИЙ-АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ, АКТИВНОСТЬ, , МЕТОД ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ. (URANIUM, ALUMINUM, GALLIUM, INDIUM, LOW MELTING MELTS BASED ON Ga-Al, Ga-In, EMF METHOD)
4. Тема отчета: «Исследование распределения компонентов облученного ядерного топлива в системе «жидкий металл - солевой расплав» с переменным составом жидкометаллической фазы» (“Study of spent nuclear fuel components distribution in a "liquid metal – molten salt" system with a variable composition of the liquid metal phase ”

Содержание

Введение	4
Экспериментальное определение активности урана в жидкометаллических сплавах.....	7
Методики исследований.....	7
Приготовление жидкометаллических расплавов Ga-In и Ga-Al с различным соотношением компонентов.	7
Методики химического анализа металлических сплавов	7
Методика определения активности урана методом ЭДС.	7
Определение активности урана в биметаллических расплавах	9
Заключение.....	14
Список использованных источников.....	15

Введение

Атомная энергетика играет важную роль в жизни современного общества и его развитии. Достижения в этой отрасли позволяют с уверенностью говорить о технической возможности, экологической и экономической целесообразности замены органического топлива ядерным в производстве электроэнергии. Очевидно, что преимущества атомной энергетики в полной мере могут быть реализованы лишь при совершенствовании существующих и разработке новых безопасных конструкций ядерных реакторов и, что не менее важно, создании оптимальных топливных циклов. Будущее атомной энергетики связывают с созданием коммерческих реакторов на быстрых нейтронах с короткими замкнутыми топливными циклами. Именно такие реакторы, относящиеся к новым поколениям атомно-энергетических установок, позволяют значительно увеличить выгорание топлива, расширить воспроизводство делящихся материалов. Стратегия перехода атомной отрасли Российской Федерации к внедрению ядерно-энергетических установок нового поколения на быстрых нейтронах с замкнутыми топливными циклами отражена в концепции федеральной целевой программы «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года», утвержденной Правительством Российской Федерации 21 января 2010 года.

Важнейшей составляющей короткого замкнутого ядерного топливного цикла является переработка маловыдержанного облученного ядерного топлива (ОЯТ) с высокой степенью выгорания делящихся материалов. Используемые в настоящее время в промышленных масштабах гидрометаллургические способы, основанные на экстракционных технологиях, сложно использовать для переработки маловыдержанного ОЯТ с высокой удельной радиоактивностью из-за радиационной нестойкости органических экстрагентов. Кроме того, объем высокоактивных отходов при этом достаточно велик и требует дорогостоящей переработки. Применение неводных методов с использованием радиационно-устойчивых рабочих сред (солевых и металлических расплавов) позволяет перерабатывать топливо после полугодовой (и даже менее продолжительной) выдержки, а значит наиболее эффективно осуществлять рецикл плутония, дающий большую экономию. Наиболее перспективными являются пироэлектрохимические технологии регенерации ОЯТ, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям и обладающие по своей природе высокой избирательностью. Они основаны на селективной экстракции компонентов ОЯТ в системах галогенидных расплав – металл либо галогенидный расплав – оксид.

Жидкое состояние металла и соли при относительно невысоких температурах позволяет наиболее просто решить важную для радиохимической технологии задачу

разделения фаз. Распределение элементов, присутствующих в облучённом ядерном топливе, между жидкометаллическими и жидкосолевыми средами позволяет проводить селекцию компонентов ОЯТ, выделять ценные компоненты и достигать необходимых коэффициентов очистки ядерных материалов. Также целесообразно применение этих методов для регулирования состава и непрерывной регенерации топлива гомогенных реакторов на расплавленных солях – готовых средах для осуществления электрохимических процессов.

Очевидно, что развитие и совершенствование пироэлектрохимических методов переработки ОЯТ невозможно без теоретических и экспериментальных исследований процессов протекающих в системе «жидкий металл - солевой расплав», без детальной и достоверной информации о поведении и термодинамических параметрах всех компонентов ОЯТ и, прежде всего урана, в жидкосолевых и жидкометаллических средах.

В литературе имеются данные по поведению урана в двойных сплавах с рядом легкоплавких металлов. Понижение температуры плавления металлической фазы и, как следствие, рабочей температуры облегчает выбор конструкционных материалов и упрощает аппаратное оформление технологического процесса. С этой целью вместо индивидуальных легкоплавких металлов можно использовать их сплавы эвтектического состава, однако информация о поведении и термодинамических свойствах компонентов ОЯТ в трёхкомпонентных жидкометаллических сплавах отсутствует.

Ранее нами были выполнены работы по изучению поведения, распределения компонентов ОЯТ, в частности урана, в жидкометаллических сплавах эвтектического состава (*Ga-In*, 21.4 %масс In), а также определены термодинамические характеристики (растворимость, активность) урана в данной системе. Однако, большой интерес также представляет изучение влияния состава жидкометаллической фазы на термодинамические характеристики урана, распределение и поведение компонентов ОЯТ в многокомпонентных сплавах. Помимо практического интереса, связанного с определением оптимального состава рабочих сред для проведения глубокой очистки делящихся материалов и фракционирования компонентов ОЯТ, исследование поведения металлов в различных по составу сплавах направлено на решение фундаментальной задачи нахождения взаимосвязи «состав – свойство» в металлических системах.

Целью настоящей работы является комплексное изучение поведения и экспериментальное определение основных термодинамических характеристик компонентов облученного ядерного топлива, в частности урана, а также изучение процессов распределения и селективного извлечения компонентов ОЯТ в системе «жидкометаллический сплав – солевой расплав» с неэвтектическим составом жидкометаллической фазы, в широком температурном диапазоне (423 – 973 К).

В связи с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

- разработка и апробация методик определения электрохимических и термодинамических свойств урана в жидкометаллических сплавах;
- экспериментальное определение основных термодинамических характеристик (активности, коэффициентов активности и растворимости) урана в жидкометаллических сплавах на основе сплавов Ga-In, Ga-Al переменного состава в температурном диапазоне 423 – 973 К различными методами (физическими и электрохимическими).

Экспериментальное определение активности урана в жидкометаллических сплавах.

1. Методика исследований

1.1 Приготовление жидкометаллических расплавов Ga-In и Ga-Al с различным соотношением компонентов.

Сплавы *Ga-In* и *Ga-Al* готовили из навесок индивидуальных металлов в инертной атмосфере в двухперчаточном боксе *MBraun Unilab 1200/780*, оборудованном регенерируемой системой очистки газов.. Слитки исходных металлов: галлия, индия и алюминия, из которых готовили навески требуемого состава. Галлий нагревали до 50 °С во фторопластовом стакане емкостью 500 мл на электрической плитке. После плавления галлия в его расплав вводили требуемое количество индия или алюминия. Затем расплав в том же фторопластовом стакане выдерживали при температуре 50 ± 5 °С в течение 3-х недель, периодически его перемешивая.

Готовый сплав *Ga-In* или *Ga-Al* представлял собой металлическую жидкость серебристого цвета свободную от оксидной пленки, которая не содержала кусочков нерастворенного более тугоплавкого компонента: индия или алюминия.

1.2 Методики химического анализа металлических сплавов

Отобранные после эксперимента сплавы растворяли в смеси соляной и азотной кислот в соотношении 1 : 1 при нагревании.

Химический анализ проб сплавов и электролита проводили в аккредитованном Аналитическом испытательном центре – Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетики (г. Екатеринбург). Образцы растворов с содержанием урана (РЗМ) на уровне 1-100 мкг/дм³ анализировали масс-спектрометрическим методом анализа на приборе *ELAN 9000*. Относительная погрешность определения целевого компонента составляла 3-5 %.

1.3 Методика определения активности урана методом ЭДС.

Измерения ЭДС гальванических элементов проводили в стандартных кварцевых ячейках (рисунок 1).

Загрузку компонентов сплава, а также электролита, содержащего хлориды урана, в подготовленные ячейки проводили в инертной атмосфере бокса *MBraun Unilab 1200/780*. Ячейку герметизировали и переносили в бокс, оборудованный печами сопротивления, разогревали до температуры 923-973 К и начинали съемку потенциалов.

Электродные потенциалы сплавов измеряли относительно металлического урана

компенсационным методом с помощью потенциостата/гальваностата *Autolab PGStat 302N*. Температуру электролита измеряли хромель-алюмелевой термопарой (*Omega Engineering, Inc.*), погруженной в расплав солей в чехле из оксида бериллия, сопряженной с измерителем температуры 2751-K (*Digitron Instrumentation, Ltd*).

При фиксированной температуре потенциалы сплавов считали равновесными, если они не имели тенденцию к монотонному смещению и изменялись не более чем на 0,1-0,5 мВ в течение часа. При этом потенциалы сплавов одинакового фазового состава воспроизводились с точностью $\pm 0,1-0,2$ мВ. В течение одного опыта температурный диапазон 573-1073 К проходили несколько раз снизу-вверх. Время достижения первых устойчивых значений ЭДС сплавов составляло 5-6 час. Последующие равновесные значения ЭДС сплавов при изменении температуры достигались через 1 час.

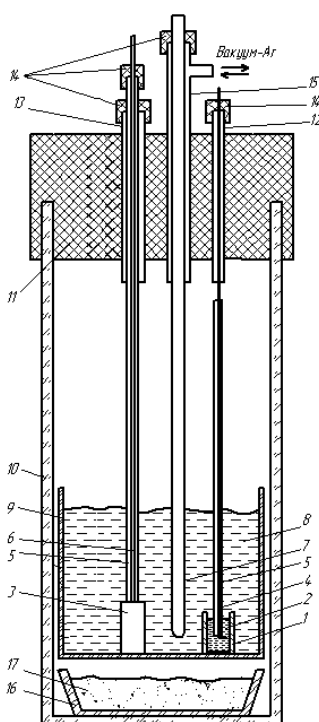


Рисунок 1 – Ячейка для измерений ЭДС гальванических элементов

1 – тигелек из оксида бериллия; 2 – исследуемый сплав; 3 – металлический электрод сравнения (U); 4, 6 – токоподводы; 5 – соломка алундовая; 7 – чехол для термопары из оксида бериллия; 8 – электролит; 9 – тигель из оксида бериллия; 10 – корпус ячейки; 11 – герметичная крышка ячейки; 12, 13, 15 – направляющие трубки; 14 – накидные пробки; 16 – алундовый тигель; 17 – геттер из циркониевой стружки

2. Определение активности урана в биметаллических расплавах

Ранее нами были получены экспериментальные данные по термодинамическим характеристикам урана в биметаллических сплавах на основе Ga и In эвтектического состава.

С целью изучения возможного влияния содержания алюминия в галлий-индиевых сплавах на термодинамические характеристики урана была выполнена серия экспериментов по определению активности урана в сплавах на основе Ga-Al. При этом содержание алюминия в сплаве варьировали от 0,014 до 5,2 мас. %, т.е. как выше, так и ниже содержания алюминия в эвтектическом Ga-Al сплаве (1,6 мас. %). Также были выполнены измерения в сплавах на основе галлия и алюминия. Результаты измерения эдс гальванического элемента



представлены на рисунке 2.1, а рассчитанные температурные зависимости активности гамма-урана – на рисунке 2.2. Видно, что активность урана зависит от содержания алюминия в металлической фазе и по мере уменьшения концентрации алюминия плавно смещается от величин активности урана в алюминии до активности урана в галлии. Разница в активности становится более заметной по мере снижения температуры. Так при 1081 К активности отличаются примерно на половину порядка, а при 573 К – на 3,6 порядка. Выяснение всех особенностей поведения урана в Ga-Al сплавах требует проведения дополнительных исследований.

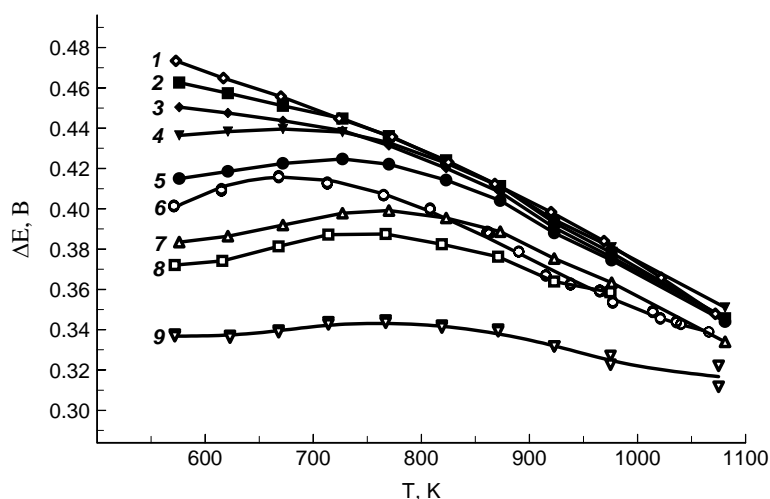


Рисунок 2.1 – Влияние температуры на эдс гальванического элемента $\text{U} \mid \text{LiCl-KCl-CsCl-UCl}_3 \mid \text{U+Me}$, где Me: 1 – Ga, 2–8 – Ga-Al, 9 – Al. Содержание алюминия в Ga-Al сплавах, мас. %: 2 – 0,014; 3 – 0,0323; 4 – 0,145; 5 – 0,363; 6 – 1,6 (эвтектика); 7 – 4,75; 8 – 5,204

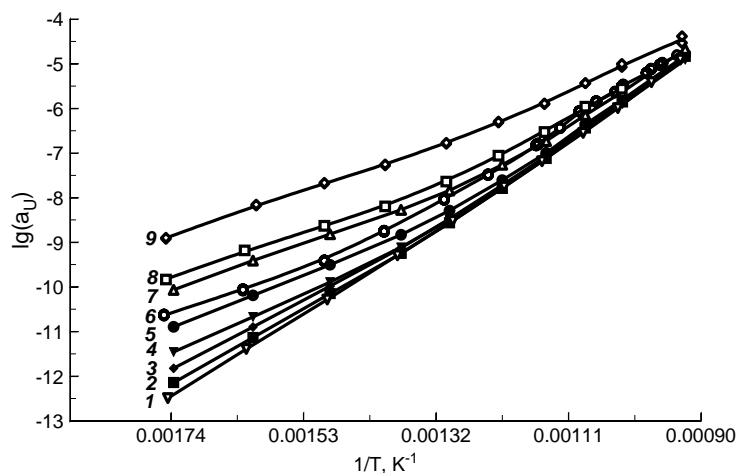


Рисунок 2.2 – Активность γ -урана в сплавах на основе галлия (1), Ga-Al (2-8), алюминия (9). Содержание алюминия в Ga-Al сплавах, мас. %: 2 – 0,014; 3 – 0,0323; 4 – 0,145; 5 – 0,363; 6 – 1,6 (эвтектика); 7 – 4,75; 8 – 5,204

Рентгенофазовый анализ осадка интерметаллидов, остающегося после отделения насыщенного сплава U-Ga-Al (рисунок 2.3) показал наличие одной фазы, пики которой хорошо согласуются с имеющимися данными для интерметаллидов UGa_3 или UAl_3 . Оба этих соединения имеют кубические решётки типа $AuCu_3$ с очень близкими параметрами кристаллографических ячеек: 0,4287 нм для UAl_3 и 0,42567 нм для UGa_3 . Анализ данных рентгенодифракционного анализа показал, что в исследуемом образце параметр решётки интерметаллида занимает промежуточное положение между галлиевым и алюминиевым соединениями, но более близок к UGa_3 (рисунок 2.4). Весьма вероятно, что образующийся в сплаве U-Ga-Al интерметаллид представляет собой твёрдый раствор $UGa_{3-x}Al_x$. Принимая во внимание невысокое содержание алюминия в эвтектическом сплаве Ga-Al можно предположить, что содержание галлия в интерметаллиде превышает долю алюминия.

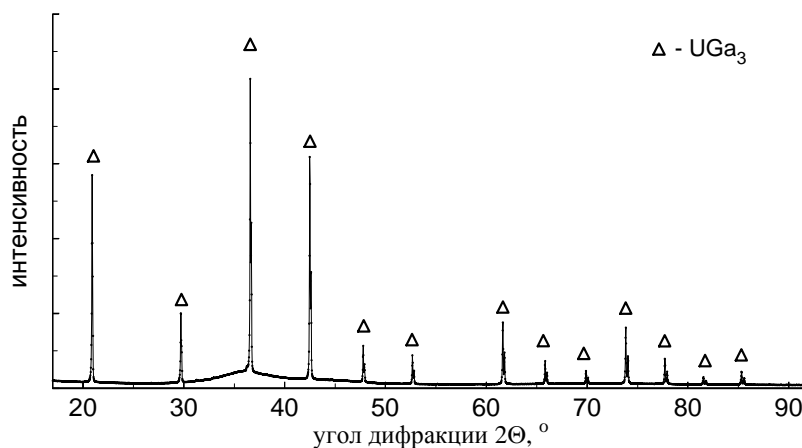


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма осадка интерметаллидов, образовавшихся в сплаве U-Ga-Al, после отделения насыщенного сплава методом центрифугирования

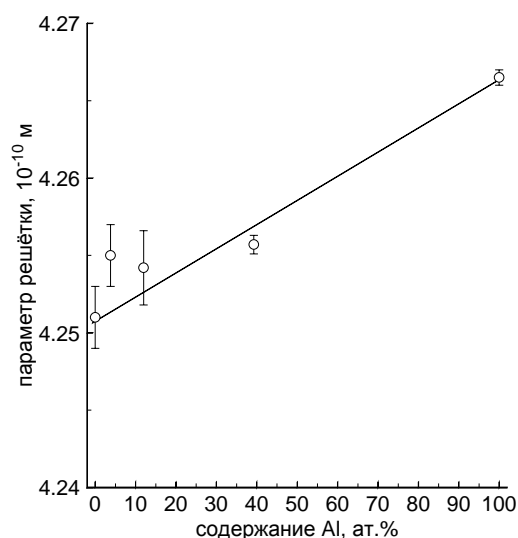


Рисунок 2.4 – Изменение параметра решетки интерметаллида в зависимости от содержания алюминия, ат. %.

Так же была выполнена серия экспериментов по определению активности урана в сплавах на основе Ga-In, для выявления возможного влияния содержания индия на активность урана. При этом содержание индия в сплаве варьировали от 21 до 70 мас. %

Проводились измерения эдс гальванического элемента



Рассчитанные, по результатам измерений, температурные зависимости активности гамма-урана представлены на рисунке 2.5.

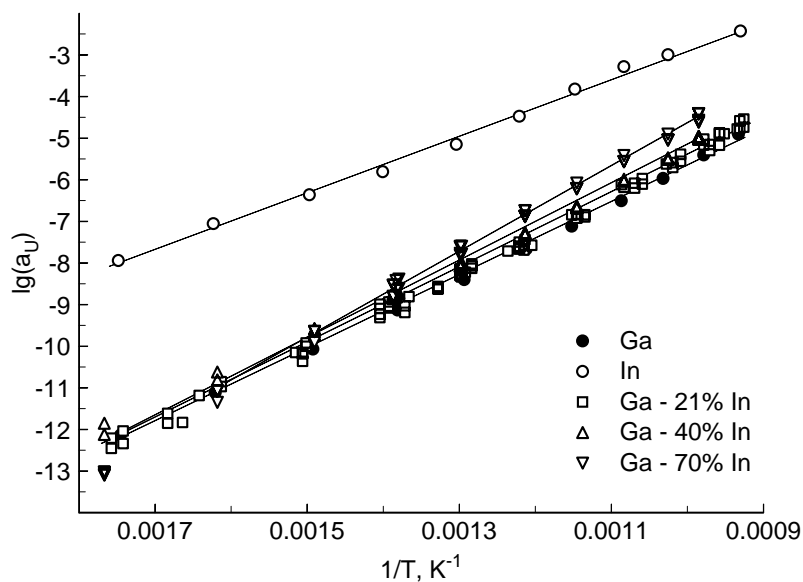


Рисунок 2.5 – Активность γ -урана в сплавах на основе галлия, индия и Ga-In, с содержанием индия 21, 40 и 71 мас. %.

Видно, что активность урана практически не зависит от содержания индия в металлической фазе при высокой температуре, а при низких температурах данное различие исчезает, и зависимости сходятся в одну точку. По мере уменьшения концентрации индия активность урана в галлий – индиевом сплаве плавно смещается от величин активности урана в индии до активности урана в галлии.

Рентгенофазовый анализ осадков твёрдых интерметаллидов, находящихся в контакте с насыщенными по урану сплавами, показал, что уран в данной системе образует интерметаллическое соединение UGa_3 (рисунок 2.6). Металлографический анализ показал, что интерметаллиды кристаллизуются в виде хорошо сформированных кристаллов размером около 20-40 мкм (рисунок 2.7).

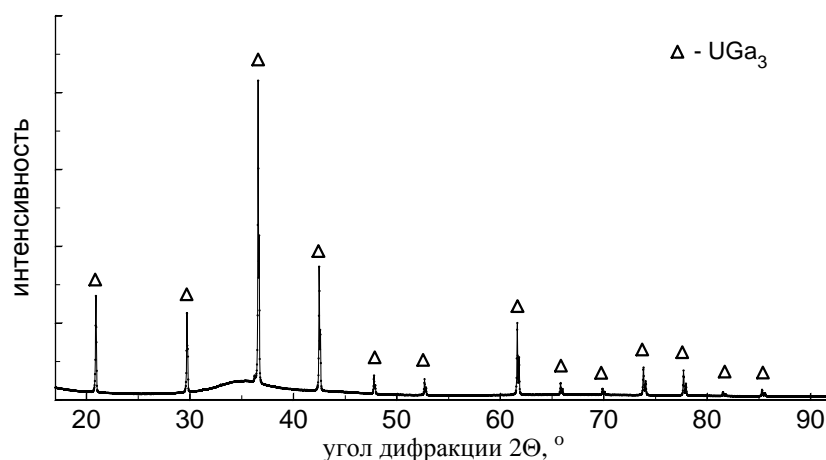
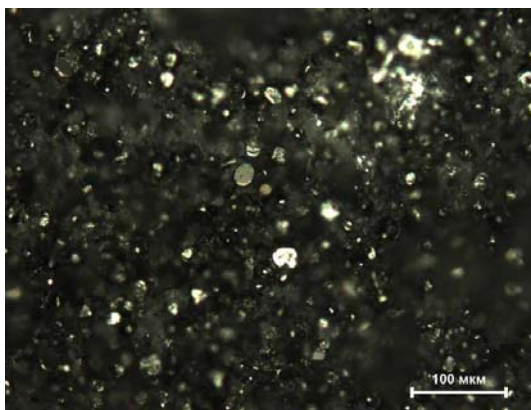


Рисунок 2.6 – Рентгенограмма осадка интерметаллидов, образовавшихся в сплаве U-Ga-In, после отделения насыщенного сплава методом центрифугирования



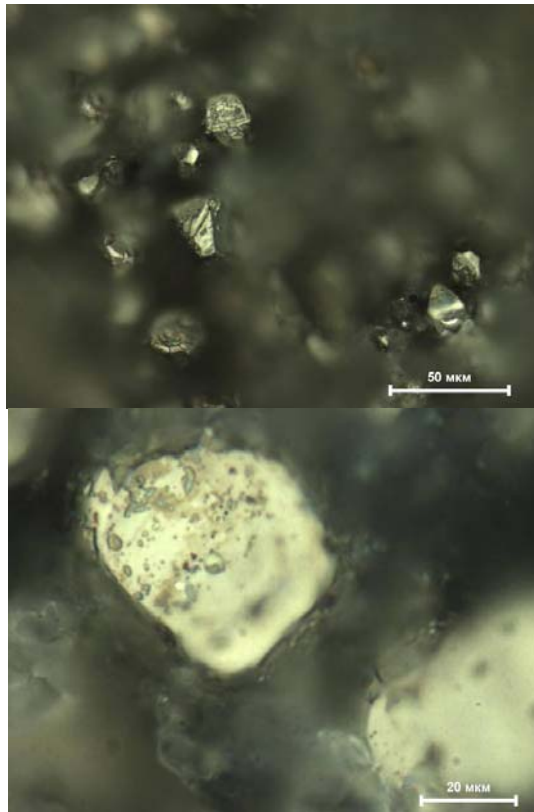


Рисунок 2.7 – Кристаллы интерметаллидов, образовавшихся в расплаве U-Ga-In

Анализ данных рентгенодифракционного анализа показал, что в исследуемом образце параметр решётки интерметаллида соответствует соединению UGa_3 (рисунок 2.8). Следовательно, в сплаве U-Ga-In образуется единственное интерметаллическое соединение UGa_3 .

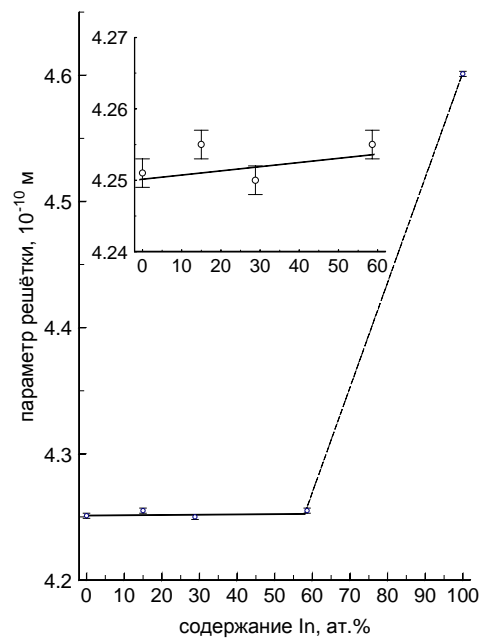


Рисунок 2.8 – Изменение параметра решетки интерметаллического соединения в зависимости от содержания индия, ат. %.

Заключение

В рамках выполнения данной работы обобщены и проанализированы опубликованные данные о коэффициентах активности в жидких алюминии, галлии и индии, а также в жидкометаллических сплавах неэвтектического состава *Ga-In* и *Ga-Al*.

В интервале температур 298-700 К определена активность урана в жидкометаллических сплавах неэвтектического состава *Ga-In* и *Ga-Al*.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что значения коэффициентов активности урана в жидкометаллических расплавах *Ga-In* и *Ga-Al* весьма близки к значениями γ_U в индивидуальных сплавах с галлием. Это указывает на преимущественное межчастичное взаимодействие урана с галлием в жидких тройных системах.

Список использованных источников

1. <http://www.rosatom.ru/aboutcorporation/nauka/>.
2. Диаграммы состояния металлических систем: Сборник. -М.: ВИНТИ, Вып. VIII-X, XVI, XIX, XXIV, XXV, XXX, XXXI.
3. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. - Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение. - 1993. - 230 с.
4. Dayan D., Atzmony U. Interdiffusion studies of rare earth metals with liquid gallium // J. Less-Common Metals. - 1982. - Vol.87. - P.87-98.
5. Термодинамические свойства уран – алюминиевых сплавов / В. А. Лебедев, В. И. Сальников, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин // Атомная энергия. - 1972. - Т.32. - № 2. - С.115-118.
6. Wilkinson W.D. Uranium metallurgy. Vol. 2. Uranium corrosion and alloys. – New York: Interscience Publishers, Inc. - 1962. - 734p.
7. Термодинамические свойства жидких сплавов в системе уран – индий / В. А. Лебедев, В. М. Серегин, А. М. Поярков и др. // ЖФХ. - 1974. - Т.48. - №3. - С.542-545.